



優先権主張
アメリカ合衆国 1976年7月13日第 0972266 号
特許願

昭和 51 年 7 月 13 日
特許庁長官 片山石郎殿

1. 発明の名称

ソセリア
ホトレジスト組成物

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 ビンハムトン
ハートウィツク レーン 120号

氏名 フランク・ジエイムス・ロブレスト
(ほか 1 名)

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10020
ニューヨーク ウェスト・ファイフティフースト
ストリート 140

名称 ジー・エー・エフ・コーポレーション
代表者 ウォルター・カール・ケーム
国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号
霞山ビルディング 7 階 電話 (581) 2241 番 (代表)
(5925) 氏名 井理士 杉 村 暁 秀
(ほか 1 名)

明 細 書

1. 発明の名称 ホトレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

- 感光性オルトキノンジアジド又はナフトキノンジアジドと、芳香族二無水物と芳香族ジ第一アミンとのポリアミン酸縮合物とからなるホトレジスト組成物。
- ポリアミン酸縮合物はピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジ第一アミノ-ジフェニルエーテルとの縮合生成物である特許請求の範囲第 1 記載の組成物。
- ポリアミン酸対ジアジドの重量比は約 1:20 ~ 約 10:1 である特許請求の範囲第 1 記載の組成物。
- ジアジドは N-デヒドロアビエチル-6(5H)-ジアゾ-5(5H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミドである特許請求の範囲第 1 記載の組成物。
- ジアジドとポリアミン酸とを有機溶剤に溶解した溶液として用いる特許請求の範囲第 1

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-13315

⑬公開日 昭 52.(1977) 2. 1

⑭特願昭 51-83611

⑮出願日 昭 51.(1976) 7. 14

審査請求 未請求 (全 5 頁)

庁内整理番号

6906 46
7265 46
7113 57

⑫日本分類

103 B1
116 A415
99523

⑬ Int. Cl²

G03C 1/54
G03H 7/08
H01L 21/312

記載の組成物。

- 特許請求の範囲第 1 記載のホトレジスト組成物の層を塗布した支持体よりなる感光性材料。
- 支持体はガラス、金属板又は半導体ウエハである特許請求の範囲第 6 記載の材料。
- 特許請求の範囲第 6 記載の感光性材料を活性光線に像露光し、露光層を水性アルカリ現像液で処理して像を現像することを特徴とする熱的に安定なホトレジスト像を形成する方法。
- 層を現像後少なくとも約 200℃ の温度に加熱して現像した像中のポリアミン酸縮合物をポリイミド物に転化する特許請求の範囲第 8 記載の方法。
- 現像後で現像した像中のジアジドを分解するための加熱前に層を活性光線で全面露光する特許請求の範囲第 9 記載の方法。
- 現像液は有機塩基のアルカリ性水溶液である特許請求の範囲第 5 記載の方法。

12. 有機塩基はジエチルエタノールアミンであり、
本特許請求の範囲第11記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はホトレジスト、特にポジ作用の熱的に安定なホトレジスト組成物に関するものである。

ここに「熱安定性」と称するはレジストが所定温度で分解しないばかりか、該レジスト中の像が所定温度で寸法変化すなわち変形をほとんど又は全く受けないことを意味する。

プラズマ及びスパッタエッチング、イオンビームインプラネーション等の如き半導体を加工するための現代技術は約300℃又はそれ以上の如き高温で安定性を有するホトレジストを必要とする。従来、約160℃で熱安定性を有するホトレジストが入手し得るが、これは160℃までの温度で有用であり、その160℃以上の熱安定性は上述した高温処理に用いるには不十分である。

優れた熱的特性を有するネガ作用ホトレジストが米国特許第3623870号明細書に披露されている。かかるネガ作用ホトレジストは広範囲に用い

られているが、それでも周知の如くポジ作用レジストがネガ作用レジストよりも固有の利点を有する。ポジ作用の熱的に安定なホトレジストが著しく有利で、当業界の加工業者に極めて重じられている。

従つて、本発明の目的は半導体を加工するための高温で使用し得る熱的に安定なポジ作用ホトレジストを提供せんとするにある。

すなわち、本発明の熱的に安定なホトレジスト組成物は感光性オルトキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドと、芳香族二無水物と芳香族ジ-第一アミンとのポリアミン酸重合体とからなる。

また、本発明は優れた熱的に安定なポジ作用ホトレジスト組成物で被覆した基体材料を提供する。

使用するオルトキノンジアジド類及びオルトナフトキノンジアジド類は水に不溶、疎水性で、有機溶剤に可溶な既知の感光性化合物である。露光すると、かかる化合物はアルカリ性水溶液に可溶な誘導体に転化される。結合剤として用いるポリ

アミン酸反応生成物は有機溶剤に可溶で、かつアルカリ性水溶液に可溶である。従つて、本発明のホトレジスト組成物を有機溶剤の溶液として支持体に塗布し、露光像ホトレジストをアルカリ性水溶液で現像する。露光領域は水性アルカリ現像液に可溶なポリアミン酸樹脂及びオルトキノンジアジドの反応生成物の混合物を含有するので、該混合物を支持体から水性アルカリ現像液で処理する間に除去することができる。非露光領域は光分解前のジアジドの疎水性及び不溶性のため水性アルカリ現像液に不溶なポリアミン酸樹脂とジアジドとの混合物を含有する。従つて、マスターパターンに対応するポジ像を露光中支持体に形成する。

本発明は支持体に有機溶液から塗布しアルカリ性水溶液で現像し得るポジ作用ホトレジストの使用に基づく。かかる異なった溶媒和の使用により、本発明は現像中露光及び非露光領域間を明確に区別することができ、従つて露光領域だけを現像剤による溶媒和で溶解し、非露光像領域が現像剤の影響を受けないのを確実にする。米国

特許第3623870号明細書には、感光性重クロム酸塩とポリアミン酸結合剤とを含有するネガ作用ホトレジストが披露されている。露光領域における重クロム酸塩はポリアミン酸結合剤と交差結合して未交差結合ポリアミン酸よりも現像剤への可溶性が小さい生成物を形成する。すなわち、現像は露光及び非露光領域間の異なった可溶速度を経て進行し、異なった溶媒和により進行するものでない。その結果、可能であつても従来法において所望されない非露光像領域への現像剤溶媒の侵食を防止することは困難である。

感光性オルトキノンジアジド類及びオルトナフトキノンジアジド類は業界で既知である。たとえば、米国特許第2772972号、第2797213号及び第3669658号並びにジロミール・カーサー著、「感光性系」(ジョン・ウィリー・エンド・サンズ・インコーポレーテッド刊)第336〜352頁(1965)を参照。特に有用なジアジド類はアルカリ性水溶液に不溶で、水性アルカリ現像液に極めて可溶な光分解生成物を付与するものである。ア

ビエチル置換基を有するジアジド類がその著しい疎水性及び被覆物からの耐熱酸化性のため特に有用である。好適なジアジド類を例示すれば、N-デヒドロアビエチル-6(5H)-ジアゾ-5(6H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-3-ジアゾ-4-オキソ-1,5-シクロヘキサジエン-1-スルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-3-ジアゾ-4(3H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N,N-ジデヒドロアビエチル-3-ジアゾ-4(3H)-オキソ-1,6-ナフタリンスルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-N-2-ヒドロキシエチル-6-ジアゾ-5(6H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-3-ジアゾ-6-メチル-4-オキソ-1,5-シクロヘキサジエン-1-スルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-5,6,7,8-テトラヒドロ-4-ジアゾ-3(4H)-オキソ-2-ナフタリンスルホンアミド、N-デキストロビマリル-3-ジアゾ-4-オキソ-1,5-シクロヘキサジエン-1-スルホンアミド、

ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の如き有機溶剤中で混合することにより製造される。ポリアミン酸対ジアジドの重量比は普通約1:20〜10:1、好ましくは約1:10〜5:1である。ポリアミン酸を有機溶剤にたとえ約10〜20%のポリアミン酸を含有する溶液として製造し、ジアジドをこの生成した溶液に添加する。溶剤の量及び濃度を選択して既知コーティング法に従つて所望される特定厚さ及び被覆性を得るようにする。

ジアジドとポリアミン酸とを有機溶剤に溶解した溶液を適当な支持体に任意の慣用処理、たとえば回転塗布、浸漬、ブラシ掛け、ローリング、噴霧等により塗布する。使用する特別な技術は溶液のコンシステンシー、粘度及び固形分に左右される。2000〜10000 rpmで1〜90秒間の回転塗布が好ましく、均一なホトレジスト層を形成することを確かめた。支持体上のホトレジスト層の厚さは約0.3〜100ミクロンである。一層厚い被覆物を用いる場合、露光時間及び支持体の現像時間が

特開 昭52-13315(3)

ド、N-デヒドロアビエチル-N-エチル-6-ジアゾ-5(6H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N-ジヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N-テトラヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6H)-オキソ-1-ナフタリンスルホンアミドがある。

既知の如く、芳香族二無水物と芳香族ジ-第一アミンとのポリアミン酸重合物は容易に形成される。特に適する芳香族二無水物はピロメリット酸二無水物である。適当な芳香族ジアミン類はジ-第一アミノフェニルエーテルを含むベンゼン又はナフタリン系の芳香族ジ-第一アミンである。かかるポリアミン酸重合物は、たとえば米国特許第3,796,344号明細書に披露されており、熱により熱的に安定なポリイミドに容易に転化され、該ポリイミドは水に不溶で、希釈酸及び有機溶剤に耐え、400℃以上の温度で熱的に安定である。

本発明のホトレジスト組成物はジアジドをポリアミン酸重合物と1-メチル-2-ピロリドン、

増大する。大抵の用途では、約0.3〜8ミクロン、好ましくは0.8〜4ミクロンの厚さが満足すべき結果を付与する。プリント回路の場合、一層厚いものを必要とし、普通約15〜100ミクロン、好ましくは約25〜50ミクロンである。被覆物を塗布する任意所定の寸法に関しては、被覆組成物中の固形分をできるだけ高くすることが望ましい。

被覆物を支持体に塗布した後、乾燥を行う。支持体を常温で維持して溶媒を蒸発させることができる。特に、支持体を約80℃の温度の炉内に入れて溶媒の蒸発を促進させるのが好ましい。

任意適当な支持体、たとえば小形電子及びプリント回路製造業界で用いるものをホトレジストに對し使用することができる。かかる支持体としては、ガラス、金属板、バイメタル板、トリメタル板、半導体ウエハ、仕上げプリント回路等がある。

本発明のホトレジスト組成物をポジ又はネガマスク、普通ネガマスクを介して200ワットの中圧又は高圧水銀アーク灯の如き適当な活性光源によ

り像方向に露光せしめることができる。露光時間及び入射強さを実験的に測定して最適結果を所定のマスクおよびホトレジストで得るようにするが、普通約30～60秒の露光時間と、3000～4600マイクロワット/cmの入射強さとが満足すべき結果を付与する。

露光後、ホトレジストを有機又は無機塩基、たとえば有機アミンのアルカリ性水溶液中で現像する。この水性アルカリ現像液はその表面張力を低下させるため少量の界面活性剤を含有するのが好ましい。普通、現像液は約0.01～0.5%の塩基と、所望に応じて約0.1～0.5%の界面活性剤とを含有することができる。ジエチルエタノールアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の如きジアルキル-及びジアルカノールアミン類；ピペリジン等の如き環状アミン類；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、磷酸二水素ナトリウム等の如き強酸及び弱酸のアルカリ金属塩が塩基として適している。有用な界面活性剤はアルキルアリアルスルホン酸塩又は長鎖アル

時間 昭52-13315 (4)
コールのエチレンオキシド付加物等である。

現像時間は通常実験的に決定するが、普通約5～60秒で完了させることができる。常温（約20℃）が全く通しているが、所望に応じて高温度を用いることができる。

かくして形成したホトレジストは酸エッチング剤に対し優れた抵抗を有するので、これを酸エッチング剤で約200℃以下の温度で処理する場合、現像された支持体はそのまま使用することができる。

現像支持体を温度と関係なく塩基エッチング剤で処理する場合、かかる支持体の全面に活性光線を露光すると、支持体上に残存するジアジドがたとえば約3000マイクロワット/cmで60～180秒間の条件下で分解し、またホトレジストを220℃又はそれ以上で約30分間加熱することによりポリアミン酸縮合物がポリイミド物に転化される。このポリイミド物は塩基エッチング剤に耐える。

ホトレジストを約200℃又はそれ以上の温度で酸又は塩基エッチング剤と共に使用すべき場合に

は、支持体に上述した全面露光を行つて処理温度におけるジアジドの熱分解により生じた窒素ガスによるあらゆる像変形の可能性を回避するのが好ましい。ホトレジストを使用中徐々に加熱してジアジドの急速分解を回避する場合には、全面露光工程を省略することができる。ホトレジストを約200℃又はそれ以上の温度で用いる場合、ポリイミドへの転化が使用中に生ずる。所望に応じて、使用前にポリアミン酸縮合物をポリイミド物へ転化させてホトレジストを約200℃又はそれ以上の高温度で使用する間像の熱安定性を確保にすることができる。

ホトレジストをあらゆる半導体加工技術に熱変形なしに使用することができる。所望に応じて、ホトレジスト層を支持体から硫酸の如き強酸を用いて140～180℃の如き高温度で数分間処理することにより清浄にストリップすることができる。

次に本発明を実施例につき説明する。

実施例 1

83.50 g のピロメリット酸二無水物と 4.4' - ジ

- 第一アミノジフェニルエーテルとのポリアミン酸縮合物（N - メチルピロリドン中17%固体）と、16.50 g の N - デヒドロアビエチル - 6(5H) - ジアゾ - 5(6H) - オキソ - 1 - ナフタリンスルホンアミドと、100 ml のジメチルホルムアミドとを混合することによりホトレジスト組成物を製造した。

生成した混合物をガラス支持体に次の第1表に示す速度で60秒間回転塗布して種々の厚さの被覆物を得ることにより数種のホトレジストを形成した。ホトレジスト被覆物のガラス支持体への接着性を改善するために、ヘキサメチルジシラザンのプレコートを用いたが、他のシラザン類を通常用いることができる。回転塗布後、支持体を80℃で1時間加熱することにより溶剤を除去した。

第 1 表	
回転速度 ×1000(rpm)	厚 さ (ミクロン)
2.0	1.37
2.5	1.17
4.0	0.98
6.0	0.79
8.0	0.71
10.0	0.66

実施例 2

実施例 1 の処理を行つてホトレジスト組成物をガラス板上に塗布することにより、 1.2μ 厚のホトレジストを製造した。次いで、このホトレジストにスプリットフィールド高解像テストマスクを介して 200 ワットの中圧水銀アーク灯で紫外線露光を行つた。入射強さは 3000 mW/cm^2 程度で、60 秒の露光時間が適していることを確かめた。

露光後、ホトレジストを約 25°C で 1:15 の容積比で水で希釈したジエチルエタノールアミンの 10 重量水溶液からなる現像液に約 20 秒間浸漬することにより現像を行つた。また、板を約 25°C で 1:30 の容積比の水で希釈した 10 重量ジエチルエタノールアミン水溶液に 15 秒間浸漬することにより適当な現像を達成した。

現像後、ホトレジスト板に露光と同じアーク灯及び入射強さを用いて全面紫外線露光を 60 秒及び 120 秒の露光時間で行つてキノンジアジドを光分解した。

により 60 秒間露光した。次に、露光板をジエチルエタノールアミンの 0.5 重量水溶液に 22°C で 15 秒間浸漬し、脱イオン水で洗浄することにより現像した。この板に同じ紫外線光源を用いて 60 秒間全面露光（非結像）を行い、次いで 200°C で 15 分間後焼付けした。板を冷却後下記の組成のエッチング溶液に 60°C で 2 分間浸漬した。

過磷酸 (H_3PO_4)	800 ml
硝酸 (HNO_3)	50 ml
過酢酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)	50 ml
脱イオン水 (H_2O)	100 ml
合 計	1000 ml

洗浄後、板を顕微鏡で検査したところ良好な解像度とマスク寸法に対する忠実度とを示した。

特開 昭52-13315(5)

解像度に対する熱の作用を求めるため、かくして製造した板を 300°C で 1 時間加熱し、像変形が 1 ミクロンの幾何学誤差でも生じないことを確かめた。

実施例 3

本例は本発明のホトレジストが約 60°C の高温で用いてエッチング時間を短縮するための強い酸性エッチング溶液を必要とするアルミニウム層のエッチングに特に有用であることを示す。多くの市販のポジ作用レジストは著しく活性な酸エッチング剤と高温との組合せに耐えることができないが、本発明のレジストは良好な解像度とエッチング像の忠実度とを付与することができる。

10000 \AA の純粋なアルミニウムを蒸着塗布したガラス板を実施例 1 のホトレジスト組成物を用い 2500 rpm で 60 秒間回転塗布して 1.0μ の厚さを得ることにより被覆した。次いで、この板を 80°C で焼付け（前焼付け）した。冷却後、板を最小 1.25μ の暗色及び明色部を有する高解像マスクと接触させて 3000 mW/cm^2 の強さの紫外線光源

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願 書 副 本 1 通
- (4) 委 任 状 1 通（原本及訳文）
- (5) 優先権証明書 1 通（原本及訳文）
- (6) 国語並法人証明書 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住 所 アメリカ合衆国オハイオ州チヤグリン フォールズ
イーストビュー ドライブ 17128

氏 名 ユージン・フランシス・マフタイナー・エイ

(2) 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号
霞山ビルディング 7 階 電話 (581) 2241 番 (代)

(7205) 氏 名 弁 理 士 杉 村 興 作